

Accession Nbr :

1998-506697 [43]

Related Acc. Nbrs :

1998-506696 1998-520795

Sec. Acc. CPI :

C1998-152990

Title :

Production of polyolefin with a high melting point - by olefin polymerisation on heterogeneous supported catalyst containing metallocene complex and a Lewis acid or an ionic compound with non-coordinating anions

Derwent Classes :

A17 E11 E12 F01

Patent Assignee :

(TARG) TARGOR GMBH

Inventor(s) :

BIDELL W; BINGEL C; FISCHER D; FRAAIJE V; GOERES M;
GREGORIUS H; HINGMANN R; SULING C; WINTER A; SUELING C

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

48


Patent Number :

 **WO9840419** A1 19980917 DW1998-43 C08F-010/00 Ger 28p *

AP: 1998WO-EP01231 19980305

DSNW: AL AU BG BR BY CA CN CZ GE HU ID IL JP KR KZ LT LV MX
NO NZ PL RO RU SG SI SK TR UA US

DSRW: AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE


 **AU9873323** A 19980929 DW1999-06 C08F-010/00

FD: Based on WO9840419

AP: 1998AU-0073323 19980305

NO9901113 A 19990507 DW1999-28 C08F-000/00

AP: 1998WO-EP01231 19980305; 1999NO-0001113 19990308

 **DE19757262** A1 19990701 DW1999-32 C08F-004/645

AP: 1997DE-1057262 19971223

 **EP-931099** A1 19990728 DW1999-34 C08F-010/00 Ger

This Page Blank (uspto)

FD: Based on WO9840419

AP: 1998EP-0920472 19980305; 1998WO-EP01231 19980305

DSR: AT BE DE ES FI FR GB IT NL

ZA9801913 A 19991124 DW2000-01 C07C-000/00 22p #

AP: 1998ZA-0001913 19980306

Priority Details :

1997DE-1057563 19971223; 1997DE-1009402 19970307; 1997DE-1013546
19970402; 1997DE-1057262 19971223; 1998ZA-0001913 19980306

IPC s :

C07C-000/00 C08F-000/00 C08F-004/645 C08F-010/00 A61K-000/00
C07D-000/00 C07F-017/00 C08F-004/642

Abstract :

WO9840419 A

A process for the production of polyolefins by polymerisation of olefins at 0.5-3000 bar and -60 to 300 deg. C in presence of a supported catalyst containing: (A) a metallocene complex; and (B) a metallocenium ion-forming compound selected from Lewis acids and ionic compounds with non-coordinating anions.

Also claimed are polyolefins obtained by this process.

USE - Polymers of 2-10C alk-1-enes obtained by this process are useful for the production of fibres, film and moulded products (claimed).

ADVANTAGE - Enables the use of a supported catalyst system for the production of highly crystalline polyolefins with a high m.pt. similar to those obtained with the analogous catalyst system in solution, with practically no change in other properties such as high mol. wt. (Mw), narrow mol. wt. distribution (Mw/Mn) and low content of xylene-insoluble material.

(Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A02-A04 A02-A06E A04-G01A A09-A01A E05-B E05-C E05-F E05-G E05-L E05-M E05-N F01-D05

Update Basic :

1998-43

Update Equivalents :

1999-06; 1999-28; 1999-32; 1999-34; 2000-01

This Page Blank (uspto)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 10/00, 4/642		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40419
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	17. September 1998 (17.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01231		Breunigweiler (DE). SÜLING, Carsten [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Ring 20c, D-67227 Frankenthal (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. März 1998 (05.03.98)		(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(30) Prioritätsdaten: 197 09 402.3 7. März 1997 (07.03.97) DE 197 13 546.3 2. April 1997 (02.04.97) DE 197 57 262.6 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE 197 57 563.3 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Kriftel (DE). GOERES, Markus [DE/DE]; Im Bubenhain 3, D-65760 Eschborn (DE). FRAAIJE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE). BIDELE, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). GREGORIUS, Heike [DE/DE]; Salinenstrasse 6, D-55543 Bad Kreuznach (DE). HINGMANN, Roland [DE/DE]; Stahlbühlring 54, D-68526 Ladenburg (DE). FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, D-67725			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMERS WITH A HIGHER MELTING POINT			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OLEFINPOLYMERISATEN MIT ERHÖHTEM SCHMELZPUNKT			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for producing polyolefins by polymerizing olefins at pressures ranging from 0.5 to 3,000 bars and at temperatures ranging from -60 to 300 °C in the presence of a metallocene carrier catalyst. To this end, a metallocene carrier catalyst is used containing the following active constituents: a) a metallocene complex and b) a metallocenium ion forming compound selected from the group consisting of Lewis acids and ionic compounds with non-coordinating anions.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar und Temperaturen im Bereich von -60 bis 300 °C in Gegenwart eines Metallocen-Trägerkatalysators, wobei man einen Metallocen-Trägerkatalysator, enthaltend als aktive Bestandteile A) einen Metallocenkomplex, B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lewissäuren und ionischen Verbindungen mit nicht-koordinierenden Anionen verwendet.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymerisaten mit erhöhtem Schmelzpunkt

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar und Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C in Gegenwart eines Metallocen-Trägerkatalysators, sowie die Verwendung der so erhältlichen Polymerisate von Olefinen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

Metallocenkatalysatoren werden immer häufiger in trägerfixierter Form beispielsweise zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt, da dies verfahrenstechnische Vorteile hat.

Katalysatoren, die aus Metallocen und Aluminoxanen erhältlich sind, liefern jedoch in trägerfixierter Form Polymere, insbesondere Propylenpolymerisate, mit, im Vergleich zum analogen löslichen Katalysatorsystem, abgesenktem Polymerschmelzpunkt (siehe EP-A 0 576 970 im Vergleich zu EP-A 0 780 402). Ein abgesenkter Schmelzpunkt bedeutet abgesenkte Kristallinität des Polymeren und verschlechtert mechanische Eigenschaften, wie Steifigkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Polymerisationsverfahren unter Verwendung eines trägerfixierten Katalysatorsystem zu finden, welches Polymere mit erhöhtem Schmelzpunkt, ähnlich jenen, die mit den analogen gelösten Katalysatorsystemen erhältlich sind, zugänglich machen, wobei die sonstigen Eigenschaften des Polymeren, wie hohes Molekulargewicht M_w , enge Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n und geringe xylol-lösliche Anteile praktisch unverändert bleiben beim Übergang vom löslichen zum trägerfixierten Katalysator.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar und Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C in Gegenwart eines Metallocen-Trägerkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Metallocen-Trägerkatalysator, enthaltend als aktive Bestandteile

A) einen Metallocenkomplex

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lewissäuren und ionischen Verbindungen mit nicht-koordinierenden Anionen

5

verwendet, sowie die gemäß den Verfahrensmerkmalen erhältlichen Polymerisate von Olefinen und deren Verwendung zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern gefunden.

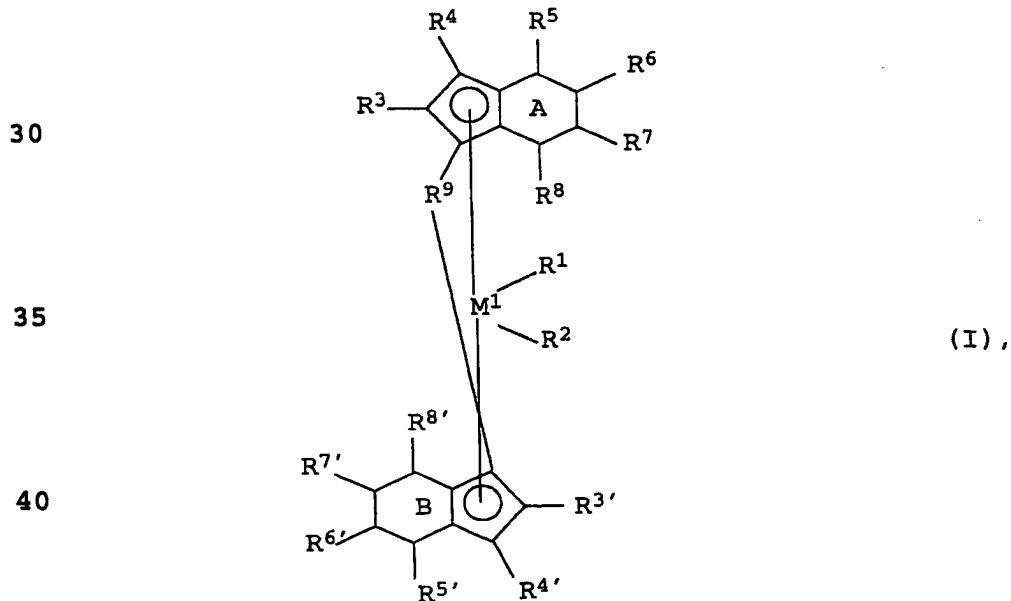
10 Als Metallocenkomponente A) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann grundsätzlich jedes Metallocen dienen. Das Metallocen kann sowohl verbrückt als auch unverbrückt sein und gleiche oder verschiedene Liganden aufweisen. Bevorzugt sind Metallocene der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente, wie Titan, Zirkonium oder Hafnium.

15

Es können selbstverständlich auch Mischungen unterschiedlicher Metallocene als Komponente A) dienen.

20 Gut geeignete Metallocenkomponenten A) sind solche, die beispielsweise in DE-A 196 06 167 auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben sind, wobei besonders auf die Offenbarung auf Seite 3, Zeile 28 bis Seite 6, Zeile 48 der DE-A 196 06 167 hingewiesen wird.

25 Bevorzugte Metallocenkomponenten A) sind solche der nachstehenden Formel (I).



worin

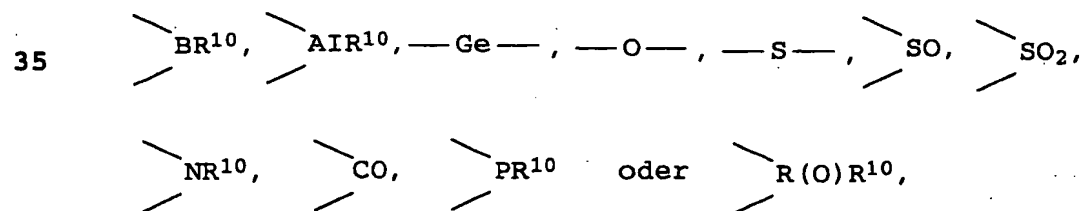
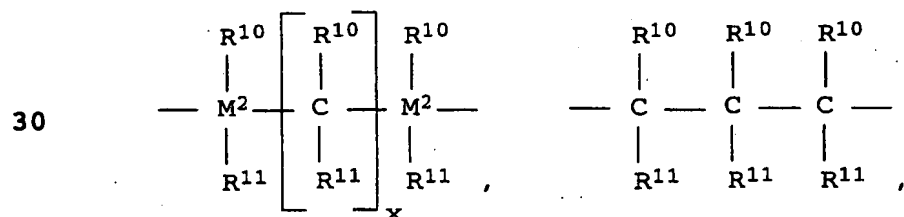
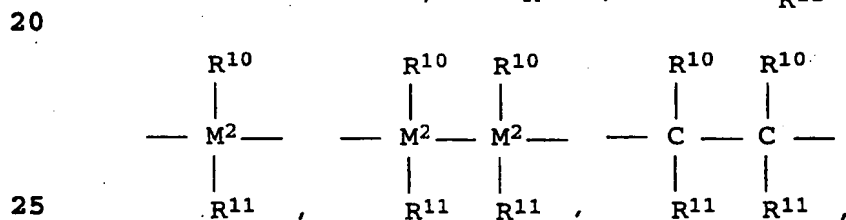
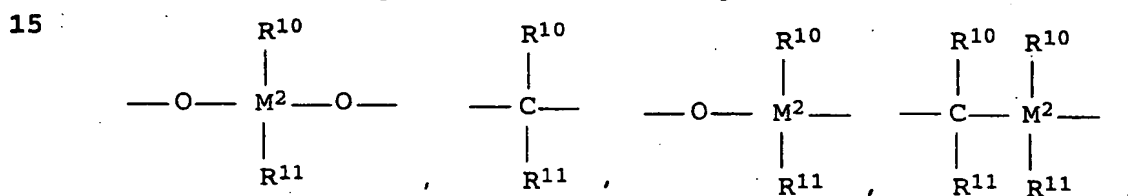
45

M¹ ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

3

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR^{12}_2 -Gruppe, wobei R^{12} eine C_1 - bis C_2 -Alkylgruppe oder C_6 - bis C_{14} -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

R^3 bis R^8 und $R^{3'}$ bis $R^{8'}$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom eine C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, bedeuten, oder benachbarte Reste R^4 bis R^8 und/oder $R^{4'}$ bis $R^{8'}$ mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, R^9 eine Verbrückung bedeutet, bevorzugt



bedeutet,
wobei

R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-,

eine C₆-C₁₄-Aryl-, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆-C₁₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Aralkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder eine C₈-C₁₀-Arylalkenylgruppe oder R¹⁰ und R¹¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist,

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

10

R⁹ kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

In Formel I gilt besonders bevorzugt, daß

15 M¹ Zirkonium oder Hafnium ist,

R¹ und R² gleich sind und für Methyl oder Chlor, insbesondere Chlor, stehen und R⁹ = M²R¹⁰R¹¹ ist, worin M² Silizium oder Germanium ist und R¹⁰ sowie R¹¹ eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel I sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- und 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung, substituiert. Bevorzugte Substituenten sind eine C₁-C₄-Alkylgruppe wie z.B. Methyl, Ethyl oder Isopropyl oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe wie Phenyl, Naphthyl oder Mesityl. Die 2-Stellung ist bevorzugt durch eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie z.B. Methyl oder Ethyl substituiert. Wenn in 2,4-Stellung substituiert ist, so gilt, daß

30

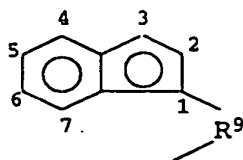
R⁵ und R^{5'} bevorzugt gleich oder verschieden sind und eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten.

35 Gut geeignete Metallocene der allgemeinen Formel I sind jene, die in der DE-Anmeldung 197 094 02.3 auf Seite 78, Zeile 21 bis Seite 100, Zeile 22 und in der DE-Anmeldung 197 135 46.3 auf Seite 78, Zeile 14 bis Seite 103, Zeile 22 offenbart sind, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird; wobei das Dimethyl-

40 silandiylbis-[1-(2-methyl-4-(4-tert.-butyl-phenyl)indenyl)]zirkoniumdichlorid besonders gut geeignet ist.

Für den Substitutionsort gilt dabei die folgende Nomenklatur:

5



Von besonderer Bedeutung sind weiterhin Metallocene der Formel I, bei denen die Substituenten in 4- und 5-Stellung der Indenylreste
 10 (R⁵ und R⁶ sowie R^{5'} und R^{6'}) zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, bevorzugt einen Sechsring. Dieses kondensierte Ringsystem kann ebenfalls durch Reste in der Bedeutung von R³-R⁸ substituiert sein. Beispielhaft für solche Verbindungen I ist Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoinde-
 15 nyl)zirkoniumdichlorid zu nennen.

Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, die in 4-Stellung eine C₆-C₂₀-Arylgruppe und in 2-Stellung eine C₁-C₄-Alkylgruppe tragen. Beispielhaft für solche Verbindungen er
 20 Formel I ist Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid.

Beispiele für die Metallocenkomponente A des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

25

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-α-acenaphth-indenyl)zirkonium-

40 dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkonium-

- dichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 dichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdichlorid
 15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-a-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 30 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdichlorid
 35 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 40 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 45 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Bis(butylcyclopentadienyl)Zr⁺CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃
 Bis(methylindenyl)Zr⁺CH₂CHCHCH₂B⁻(C₆F₅)₃

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) -
 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl) - $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl) - $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl) -
 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl) -
 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) -
- 10 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) -
 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) -
 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
- 15 Dimethylsilandiylbis(indenyl) - $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 Dimethylsilandiyl(tert.-Butylamino)(tetramethylcyclopentadienyl) -
 zirkoniumdichlorid
 [Tris(pentafluorophenyl)(cyclopentadienyliden)borato](cyclopenta-
 dienyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium
- 20 Dimethylsilandiyl-[tris(pentafluorophenyl)(2-methyl-4-phenylinde-
 nyliden)borato](2-methyl-4-phenylindenyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-
 buta-1,3-dienylzirkonium
 Dimethylsilandiyl-[tris(trifluoromethyl)(2-methylbenzindenyl-
 iden)borato](2-methylbenzindenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-
- 25 dienylzirkonium
 Dimethylsilandiyl-[tris(pentafluorophethyl)(2-methyl-indenyl-
 iden)borato](2-methyl-indenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-die-
 nylzirkonium
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl
- 30 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdi-
- 40 methyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-a-acenaphth-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkonium-
dimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkonium-
5 dimethyl
Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdi-
10 methyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdi-
methyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdi-
15 methyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdi-
methyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-inde-
nyl)zirkoniumdimethyl
20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-inde-
nyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkonium-
dimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-
25 indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-
indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-a-acenaphth-
indenyl)zirkoniumdimethyl
30 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkonium-
dimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylindenyl)-
zirkoniumdimethyl
35 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl)-
zirkoniumdimethyl
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
1,2-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdi-
40 methyl
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
45 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Besonders bevorzugt sind:

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkonium-
5 dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4- α -acenaphth-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenanthryl-indenyl)zirkonium-
15 dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenanthryl-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenanthryl-indenyl)-
zirkoniumdichlorid
20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-ethyl-4-phenanthryl-indenyl)-
zirkoniumdichlorid

Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind z.B. in
Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 und den dort zi-
25 tierten Dokumenten beschrieben.

Als Komponente B) enthält das erfindungsgemäße Katalysatorsystem
metalloceniumionenbildende Verbindungen B). Dies können Lewis-
säuren und/oder ionische Verbindungen mit nicht-koordinierten An-
30 ionen sein.

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder
aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoff-
haltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte
35 Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl,
Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder
Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl,
3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl,
3,4,5-Trifluorophenyl und 3,5-Di(trifluoromethyl)phenyl.

40

Besonders bevorzugt sind bororganische Verbindungen.

Beispiele für Lewis-Säuren sind Trifluorboran, Triphenylboran,
Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran,
45 Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran,
Tris(toly)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-dime-

thylfluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

Gut geeignete ionische Verbindungen, die ein nicht koordinieren-
5 des Anion enthalten, sind beispielsweise Tetrakis(pentafluoro-
phenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- . Als
kationisches Gegenion werden im allgemeinen Lewis-Basen wie z.B.
Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin,
Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin,
10 Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dime-
thylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Tri-
phenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphe-
nylcarbenium eingesetzt.

15 Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen mit
nicht-koordinierenden Anionen sind

- Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
20 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
25 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
30 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
35 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
40 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.

Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
45 und/oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-
5 Verbindungen wie z.B.

- 7,8-Dicarbaundecaboran(13),
- Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,
- Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbaundecaboran,
- Tri(butyl)ammoniumdecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
- 10 4-Carbanonaboran(14) Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,
- Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
- Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
- Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,
- Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
- 15 Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
- Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
- Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltat(III),
- Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)fer-
- 20 rat(III),

von Bedeutung.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems
25 kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4,
30 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten
35 oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen im allgemeinen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Poren-
40 volumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt
45 sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200

bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen
5 Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine
Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben.
Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als
Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfeh-
10 lenswert. Der Gewichtsverlust beim Glühen (LOI = Loss on igni-
tion) sollte 1 % oder weniger betragen. Die thermische Dehydrati-
sierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und
gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen.
Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C,
vorzugsweise zwischen 200 und 800°C. Der Parameter Druck ist in
15 diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses
kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere
Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den ge-
wählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den
Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was
20 normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch
auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die
Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungs-
25 mitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem
Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder
auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner nega-
tiven Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen.
Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Silicium-
30 halogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethyl-
silan, Dimethylaminotrichlorsilan und metallorganische Verbindung
von Aluminium, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethyl-
aluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethyl-
boran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder
35 Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch,
daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension
des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Iner-
tisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten
Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B.
40 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan,
Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei
Temperaturen zwischen 25°C und 120°C, bevorzugt zwischen 50 und
70°C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer
der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevor-
45 zugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemi-
schen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration
unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigne-

ten inerten Lösemitteln, wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind, gewaschen und anschließend mit Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

- 5 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen be-
- 10 freit werden.

Die Herstellung des Trägerkatalysators ist im allgemeinen nicht kritisch. Gut geeignete Varianten sind die folgenden:

- 15 Bei Variante 1 wird im allgemeinen mindestens eine Metallocenkomponente A) üblicherweise in einem organischen Lösungsmittel mit der metalloceniumionenbildenden Verbindung B) in Kontakt gebracht, um ein gelöstes oder teilsuspendiertes Produkt zu erhalten. Dieses Produkt wird dann in der Regel zum, gegebenenfalls
- 20 wie vorher beschrieben, vorbehandelten Trägermaterial, vorzugsweise poröses Siliciumdioxid (Silicagel) gegeben, das Lösemittel entfernt und den Trägerkatalysator als frei fließender Feststoff erhalten. Der Trägerkatalysator kann dann noch zum Beispiel mit C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen vorpolymerisiert werden.

- 25 Nach Variante 2 erhält man den Metallocen-Trägerkatalysator im allgemeinen durch folgende Verfahrensschritte

- a) Umsetzung eines anorganischen Trägermaterials, vorzugsweise
- 30 poröses Siliciumdioxid wie vorher beschrieben, mit einem Inertisierungsmittel, wie vorher beschrieben, vorzugsweise einem Aluminiumtri-C₁-C₁₀-alkyl, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium,
- 35 b) Umsetzung des so erhaltenen Materials mit einem Metallocenkomplex A) - vorzugsweise einem der Formel I - in feiner Metalloceniumionenbildenden Verbindung B) und anschließende
- 40 c) Umsetzung mit einer Alkali-, Erdalkali- oder Hauptgruppe-III-organometallverbindung, vorzugsweise Aluminiumtri-C₁-C₁₀-alkyl, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium.

- 45 Dieses Verfahren ist in DE-A 19 606 197, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, ausführlich beschrieben.

Als Olefine werden solche der Formel $R_m-CH=CH-R_n$ verwendet, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Ethen oder Propen homopolymerisiert, oder Ethen mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von -60 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 3000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyolefine zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie eine hohe Kristallinität, unter anderem ausgedrückt durch einen hohen DSC-Schmelzpunkt, und hohe Steifigkeit haben. Dieses Eigenschaftsprofil kann nach derzeitigem Kenntnisstand auf eine besondere Mikrostruktur der Polymerketten zurückgeführt werden.

Beispiele

35

Vergleichsbeispiel 1 (Aluminoxan-Katalysator)

a) Herstellung des Trägermaterials

40 1000 g Kieselgel (60 µm, Fa. Grace, 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurden in 5 l Toluol unter N_2 -Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7,75 l (6,83 kg) 1,53 molare Methylaluminoxan(MAO)-Lösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei Raumtemperatur nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen zweimal je mit 45 2,5 l Toluol gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet.

b) Beladung mit Metallocenkomplex

10 g des unter a) hergestellten MAO beladenen Kieselgels wurden in einem evakuierten Gefäß vorgelegt. Anschließend wurde unter 5 Rühren eine Lösung von 58 mg (0,1 mmol) rac.-Dimethylsilylen-bis(2-methylbenzindenyl)zirkondichlorid in 13,2 ml 1,53 molarer MAO-Lösung (Toloul) zugegeben. Nach dem Druckausgleich mit N₂ wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur durchmischt. Dann wurde, zunächst bei 20°C, die Hauptmenge Lösungsmittel im Vakuum ab- 10 destilliert (bis kein Lösungsmittel mehr übergang). Anschließend wurde die Temperatur in 5°C Schritten auf 55°C erhöht und der Katalysator solange getrocknet, bis er als oranges, gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

15 Vergleichsbeispiel 2 (Aluminoxan Katalysator)

wie Vergleichsbeispiel 1, jedoch wurde als Metallocen rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet.

20

Vergleichsbeispiel 3 (Aluminoxan-Katalysator)

wie Vergleichsbeispiel 1, jedoch wurde als Metallocen rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphtyl)indenyl)zirkonium- 25 dichlorid verwendet.

Beispiel 1 (Borat-Katalysator)

a) Herstellung des Trägermaterials

30

500 g Kieselgel (60 µm, Fa. Grace, 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurden in 4 l trockenem Heptan unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 2 l Triisobutylaluminium (2 molar in Heptan) in 120 Minuten zugegeben, wobei 35 sich die Suspension auf 40°C erwärmt. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen mit 2 l Heptan gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet.

b) Beladung mit Metallocenkomplex

40

10 g des unter a) hergestellten desaktivierten Kieselgels wurden in einem vorher inertisierten Gefäß vorgelegt und in 40 ml trockenem Toloul suspendiert. Zu dieser Suspension wurden nacheinander 290 mg (0,5 mmol) Dimethylsilylenbis(2-methylbenz- 45 indenyl)zirkondichlorid, 488 mg (0,61 mmol) N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und 2 ml Triisobutylaluminium (2 molar in Heptan) zugegeben. Die Suspension wurde auf 70°C er-

16

wärmt und bei dieser Temperatur 1 h gerührt. Nach 4 h Nachrühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhielt ein frei fließendes, rot-braunes Pulver.

5 Beispiel 2 (Borat-Katalysator)

wie Beispiel 1, jedoch wurde als Metallocen rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet.

10 Beispiel 3 (Borat-Katalysator)

wie Beispiel 1, jedoch wurde als Metallocen rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4(1-naphtyl)indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet.

15 Propylenpolymerisation

Allgemeine Polymerisationsvorschrift

In einem mit Stickstoff gespülten 1-l-Stahlautoklav wurden 0,6 l flüssiges Propylen bei Raumtemperatur vorgelegt. Über eine Schleuse wurden 4 mmol Tri-isobutyl-aluminium (2 molare Lösung in Heptan) zugegeben. Nach 5 min. Rühren wurde ebenfalls über die Schleuse der geträgerte Katalysator zugegeben und der Autoklav auf 60°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde bei 60°C über einen Zeitraum von 90 Minuten durchgeführt. Das Polymerisat fiel in Form eines gut rieselfähigen Grießes an.

30

35

40

45

Die Schmelzpunkte der entsprechenden Polymeren sind der Tabelle zu entnehmen.

5	Metallocen		Polymerisaton	T _m [°C] ⁴⁾
	rac-Dimethyl-silylen-bis(2-methylbenz-indenyl)zirkondichlorid	VB1 ¹⁾ B1 ²⁾	homogen ³⁾ heterogen (MAO) heterogen (Borat)	147,0 ⁵⁾ 144 147
10	rac-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkondichlorid	VB2 B2	homogen heterogen (MAO) heterogen (Borat)	159,4 ⁶⁾ 149,4 155,8
	rac-Diemthylsilandiyl-bis(2-methyl-4(1-naph-tyl)indenyl)zirkondi-chlorid	VB3 B3	homogen - heterogen (MAO) heterogen (Borat)	161,0 ⁶⁾ 149,0 155,9

15

1) Vergleichsbeispiel

2) Beispiel

3) Mit MAO-Aktivierung, ohne Träger

4) Schmelztemperaturen, gemessen mit DSC nach ISO 3146.

20

5) US 5,455,366

6) EP-A 576 970

25

30

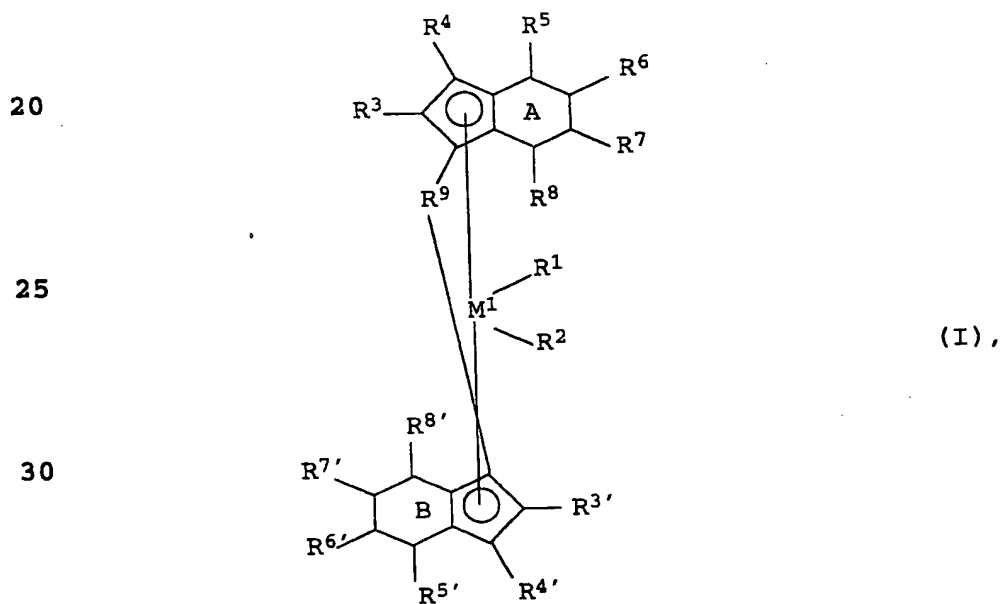
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymeri-
 5 sation von Olefinen bei Drücken im Bereich von 0,5 bis
 3000 bar und Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C in
 Gegenwart eines Metallocen-Trägerkatalysators, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß man einen Metallocen-Trägerkatalysator,
 10 enthaltend als aktive Bestandteile
 A) einen Metallocenkomplex
 B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung, ausgewählt aus
 der Gruppe bestehend aus Lewissäuren und ionischen
 Verbindungen mit nicht-koordinierenden Anionen verwendet.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 als Metallocenkomplex A) solche der allgemeinen Formel (I)



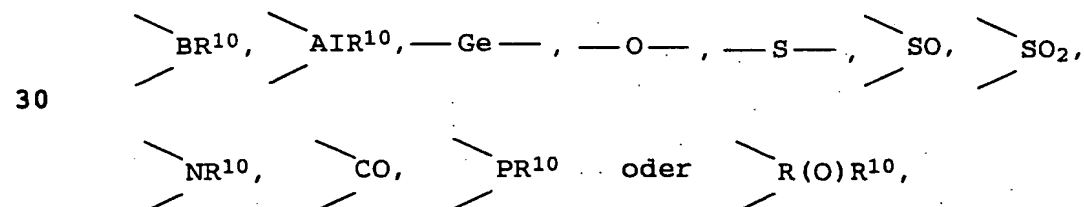
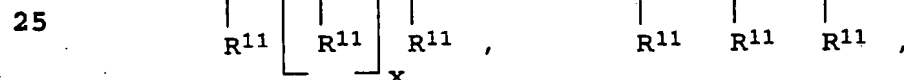
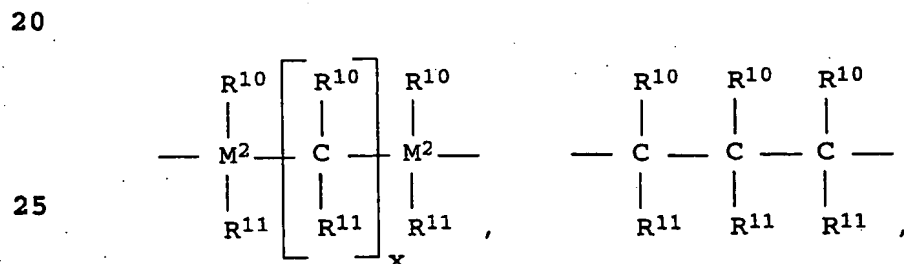
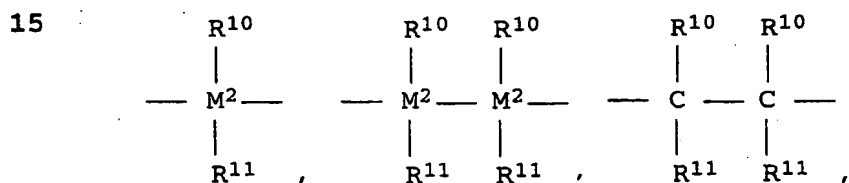
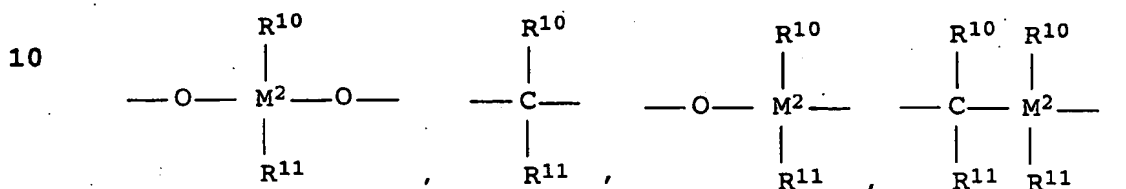
35 worin

M^1 ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente
 40 ist,

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff-
 atom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine
 C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine
 C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR^{12}_2 -Gruppe, wobei
 45 R^{12} eine C_1 - bis C_2 -Alkylgruppe oder C_6 - bis C_{14} -Arylgruppe
 ist, oder ein Halogenatom bedeuten,
 R^3 bis R^8 und $R^{3'}$ bis $R^{8'}$ gleich oder verschieden sind und ein

Wasserstoffatom eine C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, bedeuten, oder benachbarte Reste R⁴ bis R⁸ und/oder R^{4'} bis R^{8'} mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

R⁹



35

bedeutet,
wobei

R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C₁-C₂₀-Alkyl-, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁-C₁₀-Alkoxy-, eine C₆-C₁₄-Aryl-, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆-C₁₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Aralkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder eine C₈-C₁₀-Arylalkenylgruppe oder R¹⁰ und R¹¹ jeweils mit den sie verbindenden

45

den Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist,

- 5 M² Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind,

verwendet.

- 10 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallocenkomplex A) solche verwendet, in welchen die Liganden Indenyl- oder Tetrahydroindenyl-derivate sind und wobei R³, R⁵, R^{3'} und R^{5'} nicht Wasserstoff bedeuten.
- 15 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallocenkomplex A) solche verwendet, in welchen die Liganden Indenyl- oder Tetrahydroindenyl-derivate sind und wobei R³, R^{3'} nicht Wasserstoff und R⁵, R^{5'} eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, C₇- bis C₄₀-Alkyl-arylgruppe oder C₈-C₄₀-Alkenylarylgruppe bedeuten.
- 20 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Propylen im wesentlichen isotaktisch homopolymerisiert oder mit Comonomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen und C₄- bis C₁₀-Alk-1-enen, copolymerisiert.
- 25 6. Polyolefine, erhältlich nach den Verfahrensmerkmalen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
- 30 7. Verwendung der, gemäß den Verfahrensmerkmalen des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, erhältlichen Polymerisate von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F10/00 C08F4/642

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	W0 97 31038 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 28 August 1997 cited in the application see claims; page 13, line 31 to page 16, line 26	1-7
X	W0 95 15815 A (MOBIL OIL CORP) 15 June 1995 see claims; pages 15-16, example 2, 3 and 4; page 19, example 6	1-7
X	W0 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1 August 1996 see claims; pages 24-25, examples	1-7
X	W0 91 09882 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11 July 1991 see claims; page 28, example 8	1-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 1998

Date of mailing of the international search report

21/08/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mergoni, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01231

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 628 574 A (TOSOH CORP) 14 December 1994 see claims; pages 5 to 7, example ----	1-7
X	EP 0 727 443 A (TOSOH CORP) 21 August 1996 see claims; page 13, example 1 ----	1-7
X	KAZUO SOGA ET AL: "POLYMERIZATION OF OLEFINS WITH THE CATALYST SYSTEM (RCP)TiCl ₃ (R = H, CH ₃)/SiO ₂ -COMMON ALKYLALUMINIUM ACTIVATED WITH A SUITABLE LEWIS ACID" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 193, no. 7, 1 July 1992, pages 1687-1694, XP000282074 see page 1687, Abstract; page 1688 paragraphs 1 to 3 ----	1-7
X	HLATKY G G ET AL: "SUPPORTED IONIC METALLOCENE POLYMERIZATION CATALYSTS" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 24, 18 November 1996, page 8019/8020 XP000631135 see the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01231

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9731038	A	28-08-1997	DE 19606167 A	21-08-1997
			AU 1791997 A	10-09-1997
WO 9515815	A	15-06-1995	US 5498582 A	12-03-1996
			CA 2174768 A	15-06-1995
			EP 0732972 A	25-09-1996
			JP 9506135 T	17-06-1997
WO 9623005	A	01-08-1996	AU 4701796 A	14-08-1996
			EP 0805824 A	12-11-1997
WO 9109882	A	11-07-1991	AT 122688 T	15-06-1995
			AU 643255 B	11-11-1993
			AU 7181191 A	24-07-1991
			CA 2072752 A	03-07-1991
			DE 69019535 D	22-06-1995
			DE 69019535 T	19-10-1995
			EP 0507876 A	14-10-1992
			EP 0627448 A	07-12-1994
			ES 2072598 T	16-07-1995
			PT 96392 A	15-10-1991
EP 0628574	A	14-12-1994	JP 6345806 A	20-12-1994
			DE 69407094 D	15-01-1998
			DE 69407094 T	02-07-1998
EP 0727443	A	21-08-1996	JP 8291202 A	05-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01231

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F10/00 C08F4/642

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 97 31038 A (BASF AKTIENGESellschaft) 28. August 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Seite 13, Zeile 31 bis Seite 16, Zeile 26 ---	1-7
X	WO 95 15815 A (MOBIL OIL CORP) 15. Juni 1995 siehe Ansprüche; Seiten 15-16, Beispiele 2, 3 und 4; Seite 19, Beispiel 6 ---	1-7
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1. August 1996 siehe Ansprüche; Seiten 24-25, Beispiele ---	1-7
X	WO 91 09882 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11. Juli 1991 siehe Ansprüche; Seite 28, Beispiel 8 ---	1-7
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mergoni, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 628 574 A (TOSOH CORP) 14. Dezember 1994 siehe Ansprüche; Seiten 5 bis 7, Beispiele ---	1-7
X	EP 0 727 443 A (TOSOH CORP) 21. August 1996 siehe Ansprüche; Seite 13, Beispiel 1 ---	1-7
X	KAZUO SOGA ET AL: "POLYMERIZATION OF OLEFINS WITH THE CATALYST SYSTEM (RCP)TiCl ₃ (R = H, CH ₃)/SiO ₂ -COMMON ALKYLALUMINIUM ACTIVATED WITH A SUITABLE LEWIS ACID" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, Bd. 193, Nr. 7, 1. Juli 1992, Seiten 1687-1694, XP000282074 siehe Seite 1687, Zusammenfassung; Seite 1688 Absätze 1 bis 3 ---	1-7
X	HLATKY G G ET AL: "SUPPORTED IONIC METALLOCENE POLYMERIZATION CATALYSTS" MACROMOLECULES, Bd. 29, Nr. 24, 18. November 1996, Seite 8019/8020 XP000631135 siehe das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9731038 A	28-08-1997	DE 19606167 A AU 1791997 A	21-08-1997 10-09-1997
WO 9515815 A	15-06-1995	US 5498582 A CA 2174768 A EP 0732972 A JP 9506135 T	12-03-1996 15-06-1995 25-09-1996 17-06-1997
WO 9623005 A	01-08-1996	AU 4701796 A EP 0805824 A	14-08-1996 12-11-1997
WO 9109882 A	11-07-1991	AT 122688 T AU 643255 B AU 7181191 A CA 2072752 A DE 69019535 D DE 69019535 T EP 0507876 A EP 0627448 A ES 2072598 T PT 96392 A	15-06-1995 11-11-1993 24-07-1991 03-07-1991 22-06-1995 19-10-1995 14-10-1992 07-12-1994 16-07-1995 15-10-1991
EP 0628574 A	14-12-1994	JP 6345806 A DE 69407094 D DE 69407094 T	20-12-1994 15-01-1998 02-07-1998
EP 0727443 A	21-08-1996	JP 8291202 A	05-11-1996